



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 37 259 A1** 2004.02.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 37 259.4**

(22) Anmeldetag: **14.08.2002**

(43) Offenlegungstag: **26.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C14C 3/04**

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim**

(72) Erfinder:

**Hüffer, Stephan, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Schroeder, Stefan, 67271 Neuleiningen, DE;
Wagner, Einhard, 67346 Speyer, DE; Rädler,
Thorsten, 67061 Ludwigshafen, DE; Vill, Karl,
41352 Korschenbroich, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung vorgeschlagen, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigen Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist, sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehreren der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, umfassend ein Tonmineral sowie eine Verwendung von Tonmineralen.

Stand der Technik

[0002] In der Gerberei wird leichtverderbliche tierische Hautsubstanz durch vorbereitende Behandlung mit sogenannten Gerbhilfsmitteln, chemische Umsetzung mit Gerbstoffen und zweckentsprechende Zurichtung zu widerstandsfähigem Leder verarbeitet, das weich und geschmeidig bleibt und die gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist (vgl. Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 1538). Hierbei wird der die Kollagenstruktur der ursprünglichen Hautsubstanz stabilisierende hohe Wassergehalt reduziert und eine irreversible Stabilisierung durch Vernetzung mittels Gerbstoffen realisiert. Man unterscheidet anorganische, mineralische und organisch-chemische Gerbstoffe. Anorganische Gerbstoffe sind hauptsächlich Chrom (III)-Salze, Polyphosphate, Aluminium-, Zirkonium- und Eisen-Salze. Organische Gerbstoffe können synthetisch oder pflanzlichen Ursprungs sein (vgl. Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Seite 1541).

[0003] Anorganische Polymere waren bislang in der Gerberei in der Regel als Filler (Füllmittel) bekannt. Nach der in H. Herfeld: Bibliothek des Leders, Band 3, Umschau Verlag, Frankfurt, 2. Auflage, 1990, Seite 227 dargestellten Auffassung hätten anorganische Füllmittel keine Gerbwirkung. Dazu gehören Kaolin, feinteiliger Ton ("China Clay"), kolloidale Kieselsäure usw. Diese Produkte lagern sich in den locker strukturierten Hautpartien und vorzugsweise in der Fleischseite ab. Die Beeinflussung des Narbenbildes ist sehr gering, die Schleifbarkeit wird oft verbessert, der Plüsch ist kürzer.

[0004] Nachteilig war hierbei jedoch die sehr lose Bindung bzw. die oberflächliche Einlagerung in die Hautsubstanz. Bei nachfolgenden Prozessschritten der Lederherstellung, beispielsweise dem sogenannten Millen, wurde daher ein erheblicher Anteil der eingelagerten Substanzen wieder freigesetzt und führte zum Zusetzen der Narben bzw. zu einer abrasiven Schädigung des Narbenbildes.

[0005] Die DE-C 969689 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven siliciumhaltigen Füllkörpern, insbesondere von Siliciumdioxid und/oder Silikaten in kolloiddisperser Form, mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1 μ , zur Egalisierung, Verkürzung und Verfeinerung des Schiffs von insbesondere Velourledern. Diese siliciumhaltigen Kolloidstaube sollen an der Kollagenfaser stark absorbiert werden, wodurch die Einlagerung auch bei nachfolgenden Arbeitsgängen weitgehend erhalten bleiben soll. Kolloiddisperses Siliciumdioxid, Silikate oder Mischungen hiervon haben jedoch den Nachteil, als dynamische Systeme, einer steten Veränderung zu unterliegen. Im Rahmen dieser Veränderung kommt es während der Lagerung bzw. während des Gebrauchs der Leder/Ledergüter durch Oswaldreifung zu einem Größenwachstum der primär eingelagerten Partikel bis hin zu sandartigen Agglomeraten. Dadurch wird beispielsweise bei Schuhoberledern durch die Walkarbeit in den Gehfalten eine abrasive Schädigung des Leders verursacht. Diese sogenannte Silikatgerbung gilt daher als vergleichsweise unbeständig.

[0006] Der Fachfachartikel von Y. Lakshminarayana et al. in JALCA, Vol. 97, 2002, Seiten 14 bis 21 beschreibt die Verwendung von Bentoniten zur Herstellung von Pfropfpolymeren mit Methacrylsäure für den Einsatz in der Gerberei, insbesondere in der Nachbehandlung von chromgegerbtem Leder.

Aufgabenstellung

[0007] Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, eine stabile Formulierung umfassend ein Tonmineral für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung zur Verfügung zu stellen, die verbesserte Eigenschaften des damit erhaltenen Leders sowie eine Verbesserung des Verfahrens gewährleistet.

[0008] Entsprechend wurde eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung gefunden, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 μ m oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μ m ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 μ m ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehrerer der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

[0009] Es wurde überraschend gefunden, dass die Verwendung von Tonmineralen, die nach Delaminierung durch kräftiges Rühren in warmem Wasser einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 μ m oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μ m ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurch-

messer kleiner als 5 µm, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen zu einer wesentlichen Verbesserung der Eigenschaften des danach erhaltenen Leders führt. Für die Delaminierung zur Bestimmung des zahlenmittleren Teilchendurchmessers ist eine Behandlung mit einer ausreichenden Menge, in der Regel etwa 950 ml Wasser bezogen auf 50 g des Tonminerals bei 50°C und kräftigem Rühren, von beispielsweise 250 U/min, 30 Minuten lang erforderlich, wobei das Tonmineral im Wasser dispergiert wird. Durch diese Behandlung soll sichergestellt werden, dass das Tonmineral solange delaminiert wird, bis sich die Teilchengröße nicht mehr verändert.

[0010] Die Bestimmung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung erfolgte gemäß ISO 13320-1 durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung mit einem Analysegerät der Firma Malvern, Typ Malvern 2000.

[0011] Es wird angenommen, dass für die Wirkung der Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen die Wechselwirkung derselben mit den Kollagenketten der Haut wesentlich ist. Diese Wechselwirkung ist beispielsweise über Wasserstoffbrücken zwischen Kollagen und den Oberflächen-Hydroxylgruppen der Tonminerale möglich. Es wurde überraschend gefunden, dass Tonminerale mit den definierten Teilchengrößen irreversibel in die Haut eingelagert werden.

[0012] Tonminerale sind Verwitterungsprodukte aus primären Alumosilikaten, das heißt aus Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Silicium ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, während Aluminium in oktaedrischer Koordination vorliegt. Tonminerale gehören weitaus überwiegend zu den Phyllosilikaten auch als Schichtsilikate oder Blattsilikate bezeichnet, in einigen Fällen aber auch zu den Band-Silikaten (vgl. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 4651 und 4652).

[0013] Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist es besonders vorteilhaft, wenn das Tonmineral ein Phyllosilikat ist. Bevorzugt kann das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, sein.

[0014] Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose. Durch diese Behandlung wird unter anderem die Delaminierung des Tonminerals, insbesondere Schichtsilikats, unterstützt.

[0015] Als organische Polymere können in den erfindungsgemäßen Formulierungen beispielsweise Polymethacrylate, Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymere oder Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere eingesetzt werden.

[0016] Bevorzugt sind Formulierungen, wobei das Tonmineral einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm aufweist.

[0017] Besonders geeignet ist eine Formulierung, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser, nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt und der Aldehydgerbstoff Glutaraldehyd oder ein Derivat von Glutaraldehyd, insbesondere ein Acetal, ist.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Verwendung von Tonmineralen, die nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen.

[0019] Bevorzugt ist eine Verwendung von Tonmineralen mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm.

[0020] Vorteilhaft ist eine Verwendung, wobei man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

[0021] Das verwendete Tonmineral ist bevorzugt ein Phyllosilikat, besonders bevorzugt ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit.

[0022] Die Verwendung kann bevorzugt in der Weise erfolgen, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen für die Vorgerbung, insbesondere für die Chromfrei-Vorgerbung, einsetzt.

[0023] Eine weitere bevorzugte Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Chrom- oder Chromfrei-Gerbstoffen für die Nachgerbung einsetzt.

[0024] Mit den erfindungsgemäßen Formulierungen und durch die erfindungsgemäße Verwendung werden die folgenden Vorteile erreicht:

Insbesondere wird eine signifikant verbesserte selektive Füllwirkung erreicht, das heißt lose, lockere Bereiche werden bevorzugt aufgefüllt, wodurch eine Verbesserung der Lederqualität und Flächenausbeute erreicht wird.

[0025] Die Narbenfestigkeit wird erheblich verbessert, das heißt die Faltenbildung beziehungsweise Splissigkeit an der Oberfläche wird erheblich gemindert oder vermieden.

[0026] Die Lederqualität wird auch durch die verbesserte Prägbarkeit gesteigert.

[0027] Darüber hinaus wird die Lederqualität durch Erhöhung der Reißfestigkeit verbessert.

[0028] Ein wesentliches Qualitätsmerkmal in der Vorgerbung, insbesondere bei chromfreien Ledern, ist die Falzbarkeit des Halbzeugs. Diese wird durch die Erfindung verbessert, mit der Folge einer verbesserten Oberflächenbeschaffenheit und Dickenegalität der gefalzten Haut sowie einem reduzierten Werkzeug-, insbesondere Messerverschleiß beim Falzvorgang.

[0029] Erheblich ist auch der Zeitgewinn durch die verbesserte Prozessfähigkeit infolge der reduzierten Verklebung der Falzmesser.

[0030] Erfindungsgemäß wird die Fettverteilung von gleichermaßen nativem wie aufgebrachtem Fett verbessert, mit der Folge einer ebenmäßigeren, ruhigeren Oberfläche. Die Verbesserung der Egalität der Fettverteilung ermöglicht darüber hinaus, in der Nachgerbung bis zu 50 % der Fettungsmittel einzusparen und somit besonders umweltverträgliche Gerbverfahren mit entsprechend geringer Abwasserbelastung zur Verfügung zu stellen.

[0031] Ein wesentlicher Verfahrensvorteil liegt in der signifikanten Verbesserung der Umweltverträglichkeit dadurch, dass die Flottenauszehung, insbesondere bezüglich der Fettungsmittel um bis zu 50 % verbessert wird, mit entsprechend geringerer Abwasserbelastung.

[0032] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiel

Beispiele B1.1 bis B1.4 und Vergleichsbeispiele V1.0 bis V1.4 Vorgerbung wet white

[0033] Die im Folgenden unter ihrem Markennamen aufgeführten Handelstypen sind Produkte der BASF AG, Ludwigshafen.

[0034] Auf eine Stärke 1,6 bis 1,8 mm gespaltene, gepickelte Hautstreifen von je 250 g wurden zusammen mit je 200 g Wasser bei einem pH von 3,0 und 25°C nacheinander mit 3 % wässriger Glutardialdehyllösung (Relugan® GT 24) 60 min lang und anschließend mit 4 % des Sulfongerbstoffes Basyntan® SW behandelt. Nach einer Walkzeit von 90 min wurde mit einer Mischung von 2 Gewichtsteilen Tamol® NA und Natriumformiat auf pH 3,8 bis 4,0 abgestumpft.

[0035] In den Vergleichsbeispielen V1 bis V 1.4 und den Beispielen 1.1 bis 1.4 wurden den Flotten zusammen mit der Glutardialdehyd-Lösung jeweils 10 g der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Tonminerale zugesetzt. Die mittleren Teilchengrößen der Tonminerale wurden durch Laserbeugung/Lichtstreuung an frisch bereiteten Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von jeweils 5 % nach ISO 13320-1 bestimmt.

[0036] Nach der Vorgerbung wurden jeweils 100 g jeder Flotte über ein 25 µm Sieb-Filter grob gefiltert. Der verbliebene Feststoffanteil wurde in einer Zentrifuge sedimentiert und nach Waschen und Trocknen gewogen.

[0037] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Feststoffanteile der Flotte nach dem Gerbvorgang, jeweils bezogen auf die ursprüngliche Gesamtflotte, aufgeführt. Die Falzbarkeit des vorgegebenen Leders wurde nach einer Notenskala von 1 bis 5 beurteilt. Die Schrumpftemperatur wurde nach DIN 53336 bestimmt, die in folgenden Punkten wie nachstehend aufgeführt modifiziert wurde:

Punkt 4.1: Die Probestücke hatten die Abmessungen 3 cm·1 cm, die Dicke wurde nicht bestimmt;

Punkt 4.2: es wurde nur eine anstelle von 2 Proben pro Ledermuster geprüft;

Punkt 6: entfiel;

Punkt 7: die Trocknung im Vakuum-Exsikkator entfiel und

Punkt 8: bei Rückgang des Zeigers wurde die Schrumpfungstemperatur abgelesen.

Tabelle 1

	Tonmineral	Mittlere Teilchengröße [µm]	Feststoffanteil Flotte [g]	Falzbarkeit [Note 1 - 5]	Schrumpftemperatur [°C]
V 1.0	-	-	-	3	79
V 1.1	Kaolin	13,2	3,8	3,5	77
V 1.2	Kaolin	7,6	2,9	3	78
V 1.3	Kaolin	5,1	2,7	2,5	78
V 1.4	Kaolin	3,2	1,4	2,5	79
B 1.1	Kaolin	1,3	0,55	1,5	81
B 1.2	Montmorillonit	0,6	0,30	1	83
B 1.3	Kaolin/ Montmorillonit	bimodal 0,6 / 3,2	0,7	1	82
B 1.4	Kaolin/Bentonit	0,2 / 1,3	0,35	1	82

[0038] Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsversuche V1.0 bis V1.4 und der Beispiele nach der Erfindung B1.1 bis B 1.4 zeigt eine deutlich Reduzierung des Feststoffanteils in der Flotte nach dem Gerbvorgang (vierte Spalte in Tabelle 1), das heißt eine deutliche Verbesserung der Flottenauszehung, sowie eine Verbesserung der Falzbarkeit (5. Spalte) und der Schrumpftemperatur (letzte Spalte).

Vergleichsbeispiele V2.0 V2.1 und Beispiele B2.1 und B2.2 Nachgerbung wet blue-Oberleder

[0039] Ein handelsübliches Zebu-Wetblue-Leder wurde auf eine Stärke von 1,8 bis 2,0 mm gefalzt und gewiertelt. Anschließend wurden die Viertel in einem Fass und einer Flottenlänge von 200 %, das heißt einer Flotte von 2 kg wässriger Phase auf 1 kg Leder im Abstand von 10 min mit 2 % Natriumformiat und 0,4 % Natriumbicarbonat sowie 1 % Tamol® NA versetzt. Nach 90 min wurde die Flotte abgelassen und die Zebu-Viertel auf vier separate Walk-Fässer verteilt.

[0040] Im Vergleichsbeispiel 2.0 wurde eine 1 %ige wässrige Lösung des Farbstoffs Luganil® Braun wurde bei 25°C in eines der Walk-Fässer zudosiert und anschließend das Zebu-Viertel im Fass 10 min lang gewalkt.

[0041] Danach wurden 3 % Polymergerbstoff Relugan® RV, 5 % Sulfongerbstoff Basyntan® DLX und 2 % Harzgerbstoff Relugan® DLF zugegeben und erneut 20 min bei 10 U/min im Fass gewalkt.

[0042] Danach wurde die Haut über 40 min mit 3 % handelsüblichem Vegetabilgerbstoff Mimosa und anschließend weitere 40 min mit 2 Vegetabilgerbstoff Mimosa behandelt.

[0043] Danach wurde mit Ameisensäure auf pH 3,6 bis 3,8 abgesäuert. Nach 20 min wurde die Flotte abgelassen und mit 200 % Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100 % Wasser bei 50°C 5 % Lipodermlicker® CMG und 2 Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 min wurde mit 1 %iger Ameisensäure abgesäuert.

[0044] Das gewaschene Leder wurde getrocknet und gestollt und die Qualität bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit und Egalität der Färbung/Fettung nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (unbefriedigend) beurteilt. Darüber hinaus wurden die Zugfestigkeit in Newton nach DIN 53328 und die Stichausreißkraft in Newton gemäß DIN 53331 bestimmt. Der Vergleich der Werte für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB-Werte) bestätigt die verbesserte Flottenauszehung mit den erfindungsgemäßen Tonmineralen.

[0045] Im Vergleichsbeispiel 2.1 wurde gegenüber dem Vergleichsbeispiel 2.0 zusammen mit dem Sulfongerbstoff Basyntan® DLX ein Tonmineral entsprechend Vergleichsbeispiel 1.1, das heißt Kaolin mit einer weiteren Teilchengröße von 13,2 µm, in einer Konzentration von 4 %, zudosiert.

[0046] Demgegenüber wurden in den Beispielen B2.1 und B2.2 jeweils 4 % der Tonminerale entsprechend den Beispielen B1.1 und B1.4 zudosiert.

[0047] Die nachstehende Tabelle 2 zeigt eine wesentliche Qualitätsverbesserung bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Egalität der Färbung/Fettung sowie bezüglich Zugfestigkeit und Stichausreißkraft der in den Beispielen B2.1 und B2.2 nach der Erfindung gegenüber den Vergleichsbeispielen V2.0 und V2.1 erhaltenen

Leder.

Tabelle 2

	Tonmineral	Fülle	Narbenfestigkeit	Weichheit	Zug-Festigkeit [N]	Stichaus-reißkraft [N]	Egalität/Färbung/Fettung	CSB [mg O₂/l Flotte]
V 2.0	-	3	3,5	3	428	302	3	16200
V 2.1	V 1.1	3	3	3,5	410	292	2,5	14800
B 2.1	B 1.1	2	2,5	2	452	319	1	10700
B 2.2	B 1.4	1,5	2	2,5	449	328	1,5	6900

Vergleichsbeispiele V3.0 bis V3.2 und Beispiele 3.1 bis 3.3 Nachgerbung wet white-Möbelleder

[0048] Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde in ein wet white-Halbzeug überführt, auf eine Stärke von 1,2 mm gefalzt und in Streifen zu je etwa 250 g geschnitten.

[0049] Im Vergleichsbeispiel V3.0 wurde die Haut mit 150 % Wasser über 40 min bei 35°C mit 3 % Relugan® GT 50, das heißt eine Formulierung, die im Wesentlichen eine wässrige Glutardialdehyd-Lösung umfasst, und 0,5 % Ameisensäure behandelt. Anschließend wurde über 60 min mit 4 % einer Mischung bestehend aus gleichen Teilen Tamol® NA und Natriumformiat behandelt und danach mit 4 % Relugan® SE und 5 % Basyntan® SW, das heißt einem Sulfongerbstoff, über 20 min gewalkt. Danach wurden 6 % des handelsüblichen Vegetabilgerbstoffes Tara und 2 % Harzgerbstoff Relugan® S sowie 2 % Farbstoff Luganil® Braun NGB zudosiert und die Mischung erneut gewalkt. Nach 2 h wurde mit Ameisensäure der pH auf 3,6 gestellt. Als Fettungskomponenten wurden 6 % Lipodermliquo®r CMG und 1 % Lipamin® OK zugesetzt. Nach einer Walkzeit von weiteren 60 min wurde erneut mit Ameisensäure auf pH 3,2 abgesäuert und vor dem Ablassen der Flotte Proben zur Bestimmung des Feststoffgehalts derselben, das heißt der Flottenauszehrung, gezogen. Die Leder wurden zweimal mit je 100 % Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50°C getrocknet.

[0050] Die Flottenauszehrung sowie die Qualität der Leder bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Egalität und Prägung wurden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (unbefriedigend) bewertet. Die Bewertung der Flottenauszehrung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Zur Beurteilung der Prägung wurden die Lederstücke nach dem folgenden Prozedere behandelt: Zugerichtet und mit einer Plattenpresse bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 80 bis 100°C 5 sec lang gepresst. Die Güte der Prägung wurde nach den Kriterien Prägetiefe, Egalität und Reminiszenz nach Zugbelastung bemessen.

[0051] Im Vergleichsbeispiel V3.0 wurde kein Tonmineral zugesetzt, im Vergleichsbeispiel V3.1 das Tonmineral entsprechend V 1.1, das heißt Kaolin mit einer mittleren Teilchengröße von 13,2 µm und im Vergleichsbeispiel V3.2 das Tonmineral entsprechend Vergleichsbeispiel V.1.3 das heißt Kaolin mit einer mittleren Teilchengröße von 5,1 µm.

[0052] In Beispiel B3.1 wurde das Tonmineral entsprechend Beispiel B1.1, das heißt ein Kaolin mit der mittleren Teilchengröße von 1,3 µm, in Beispiel 3.2 ein Tonmineral entsprechend Beispiel B 1.2, das heißt Montmorillonit mit der mittleren Teilchengröße von 0,6 µm und in Beispiel B3.3 das Tonmineral entsprechend Beispiel B1.3 das heißt eine Mischung aus Kaolin und Montmorillonit mit einer bimodalen mittleren Teilchengrößenverteilung, wobei eine Fraktion eine mittlere Teilchengröße von 0,6 µm und eine zweite Fraktion eine mittlere Teilchengröße von 3,2 µm aufwies.

Tabelle 3

	Ton- mineral	Flotten- Aus- zehrung	Fülle	Nar- ben- festig- keit	Weich- heit	Zug- Festig- keit [N]	Stich- ausreiß- kraft [N]	Egalität	Prä- gung
V 3.0	-	3,0	3	3,5	3	268	192	3	3
V 3.1	V 1.1	4	3	3	3,5	248	188	2,5	3,5
V 3.2	V 1.3	3,5	2,5	2,5	3	259	194	2	3
B 3.1	B 1.1	2,5	2	2,5	2	277	201	1	2,5
B 3.2	B 1.2	2	2	1,5	2	284	223	1	1,5
B 3.3	B 1.3	1,5	1,5	2	2,5	289	218	1,5	1,5

[0053] Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsbeispiele V3.0 bis V3.2 und der Beispiele nach der Erfindung B3.1 bis B3.3 in der Tabelle 3 zeigt eine Verbesserung in sämtlichen Qualitätsmerkmalen, das heißt Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Zugfestigkeit, Stichausreißkraft, Egalität, Prägung sowie in der Flottenauszehung.

Patentansprüche

1. Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehrerer der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehydgerbstoff Glutaraldehyd oder ein Derivat von Glutaraldehyd, insbesondere ein Acetal ist.

3. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm aufweist.

4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Tonmineral vor oder während des Einsatzes desselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.

6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kalinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, ist.

7. Verwendung von Tonmineralen, die nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen.

stoffen.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tonminerale einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 μm aufweisen.

9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Smektit, Muscovit, Montmorillonit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, ist.

12. Verwendung von Tonmineralen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen für die Vorgerbung, insbesondere für die Chromfrei-Vorgerbung, einsetzt.

13. Verwendung von Tonmineralen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Chrom- oder Chromfrei-Gerbstoffen für die Nachgerbung einsetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

BASF Aktiengesellschaft

August 14, 2002

B02/0431 IB/HKE/bl

5 **Formulation for use in chrome-free and chrome tanning**

The present invention relates to a formulation for use in chrome-free and chrome tanning, comprising a clay mineral, and a use of clay minerals.

10

In tanning, readily perishable animal hide substance is processed by preparatory treatment with tanning assistants, chemical reaction with tanning agents and appropriate finishing to give resistant leather which remains soft and supple and has the desired performance characteristics (cf. Römpp Chemie Lexikon, 9th edition, 1995, page 1538). The high water content stabilizing the collagen structure of the original hide substance is reduced thereby and irreversible stabilization is realized by crosslinking by means of tanning agents. A distinction is made between inorganic, mineral and organic chemical tanning agents. Inorganic tanning agents are mainly chromium(III) salts, polyphosphates and aluminum, zirconium and iron salts. Organic tanning agents may be of synthetic or vegetable origin (cf. Römpp Chemie Lexikon, 9th edition, page 1541).

15

20

Inorganic polymers have been known to date in tanning as a rule as fillers. According to the opinion described in H. Herfeld: Bibliothek des Leders, Volume 3, Umschau Verlag, Frankfurt, 2nd edition, 1990, page 227, inorganic fillers have no tanning effect. These include kaolin, finely divided clay (china clay), colloidal silica, etc. These products are deposited in the loosely structured main parts and preferably in the flesh side. There is very little effect on the grain structure, the buffability is often improved and the plush is shorter.

25

30

However, the disadvantage here was that the very loose binding or the superficial incorporation in the hide substance. In subsequent process steps of leather production, for example milling, a considerable proportion of incorporated substances was therefore liberated again and led to clogging of the grain or to abrasive damage to the grain structure.

35

- DE-C 969689 describes the use of surface-active silicon-containing fillers, in particular of silica and/or of silicates in colloidal form, having a particle size of from 0.1 to 1 μm , for leveling, shortening and refining the buffed surface of in particular suede leathers. These silicon-containing colloid dusts are intended to be strongly absorbed on the collagen fibers, with the result that the incorporation is to be substantially maintained even during subsequent operations. However, colloidal silica, silicates or mixtures thereof have the disadvantage, as dynamic systems, of being subject to continuous change. During this change, an increase in the size of the initially incorporated particles to give sand-like agglomerates occurs during storage or during the use of the leather/leather goods owing to Ostwald ripening. Consequently, abrasive damage to the leather is caused for example in the walking creases of upper leathers by drumming. This silicate tanning is therefore considered to be comparatively unstable.
- 15 The technical article by Y. Lakshminarayana et al. in JALCA 97 (2002), 14 to 21, describes the use of bentonites for the preparation of graft polymers with methacrylic acid for use in tanning, in particular in the aftertreatment of chrome-tanned leather.
- 20 It is an object of the present invention to provide a stable formulation comprising a clay mineral for use in chrome-free and chrome tanning, which formulation ensures improved properties of the leather obtained thereby and an improvement in the process.
- 25 We have found that this object is achieved by a formulation for use in chrome-free and chrome tanning, comprising a clay mineral which, after vigorous stirring for 30 minutes in water at 50°C, has a number average particle diameter of less than 2 μm or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose number average particle diameter is less than 0.5 μm and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than 5 μm , determined in each case by the method according to ISO 13320-1, by combined laser light diffraction and light scattering, the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, and one or more substances from one or more of the following groups: organic polymers, aldehyde tanning agents, sulfone tanning agents, resin tanning agents, phenol tanning agents, fatliquoring agents, vegetable tanning agents, dyes and pigments.
- 35

It has surprisingly been found that the use of clay minerals which, after delamination by vigorous stirring in warm water, have a number average particle diameter of less than 2 μm or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose number average particle diameter is less than 0.5 μm and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than 5 μm , the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, as tanning agents or for the preparation of tanning agents leads to a substantial improvement in the properties of the leather obtained thereby. A treatment with a sufficient amount, as a rule about 950 ml, of water, based on 50 g of the clay mineral, at 50°C with vigorous stirring, for example at 250 rpm, for 30 minutes is required for delamination for the determination of the number average particle diameter, the clay mineral being dispersed in the water. This treatment is intended to ensure that the clay mineral is delaminated until the particle size no longer changes.

The particle sizes and particle size distribution were determined according to ISO 13320-1 by combined laser light diffraction and light scattering using a Malvern 2000 analysis instrument from Malvern.

It is assumed that the interaction of the clay minerals with the collagen chains of the hide is essential for the action of the clay minerals having the particle sizes defined above. This interaction is possible, for example, via hydrogen bridges between collagen and the surface hydroxyl groups of the clay minerals. It has surprisingly been found that clay minerals having the defined particle sizes are irreversibly incorporated in the hide.

Clay minerals are weathering products of primary aluminosilicates, i.e. of compounds comprising different proportions of alumina and silica. Silicon is surrounded tetrahedrally by four oxygen atoms, while aluminum is present in octahedral coordination. Clay minerals very predominantly belong to the phyllosilicates, also referred to as sheet silicates or leaf silicates, but in some cases also to the band silicates (cf. Römpp Chemie Lexikon, 9th edition, 1995, pages 4651 and 4652).

For the novel formulations, it is particularly advantageous if the clay mineral is a phyllosilicate. The phyllosilicate may preferably be a kaolinite, muscovite, montmorillonite, smectite or bentonite, in particular a hectorite.

Particularly good results are obtained if substances which, owing to their chemical structure, are capable of forming strong hydrogen bridge bonds with the clay minerals, in particular urea or urea derivatives, alcohols, polyols, propylene carbonate, organic amides, urethanes, saccharides or derivatives of saccharides, in particular nitrocellulose, sulfite cellulose or ethylhexylcellulose, are added to the clay minerals before or during the use thereof as tanning agents. By means of this treatment, inter alia, delamination of the clay mineral, in particular sheet silicate, is promoted.

10

Organic polymers which may be used in the novel formulations are, for example, polymethacrylates, polyacrylates, maleic anhydride/styrene copolymers or maleic anhydride isobutene copolymers.

15

Formulations wherein the clay mineral has a number average particle diameter of less than $1\text{ }\mu\text{m}$ are preferred.

20

A formulation comprising a clay mineral which, after vigorous stirring for 30 minutes in water at 50°C , has a number average particle diameter of less than $2\text{ }\mu\text{m}$ or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose number average particle diameter is less than $0.5\text{ }\mu\text{m}$, determined by the method according to ISO 13320-1, by combined laser light diffraction and light scattering, and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than $5\text{ }\mu\text{m}$, the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, is particularly suitable and the aldehyde tanning agent is glutaraldehyde or a derivative of glutaraldehyde, in particular an acetal.

25

30

The present invention also relates to a use of clay mineral which, after vigorous stirring for 30 minutes in water at 50°C , has a number average particle diameter of less than $2\text{ }\mu\text{m}$ or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose number average particle diameter is less than $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than $5\text{ }\mu\text{m}$, the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, as tanning agents or for the preparation of tanning agents.

35

The use of clay minerals having a number average particle diameter of less than $1\text{ }\mu\text{m}$ is preferred.

5 A use wherein substances which, owing to their chemical structure, are capable of forming strong hydrogen bridge bonds with the clay mineral, in particular urea or urea derivatives, alcohols, polyols, propylene carbonate, organic amides, urethanes, saccharides or derivatives of saccharides, in particular nitrocellulose, sulfite cellulose or ethylhexylcellulose, are added to the clay minerals before or during the use thereof as tanning agents is advantageous.

10 The clay mineral used is preferably a phyllosilicate, particularly preferably a kaolinite, muscovite, montmorillonite, smectite or bentonite, in particular a hectorite.

15 Said clay minerals can preferably be used by employing them as tanning agents or for the preparation of tanning agents for preliminary tanning, in particular for chrome-free preliminary tanning.

Further preferred use is one wherein the clay minerals are used as tanning agents or for the preparation of chrome or chrome-free tanning agents for retanning.

20 The following advantages are achieved with the novel formulations and by the novel use:

25 In particular, a significantly improved selective filling effect is achieved, i.e. loose regions are preferably filled, with the result that an improvement in the leather quality and surface yield is achieved.

The grain tightness is considerably improved, i.e. creasing or splicing on the surface is considerably reduced or avoided.

30 The leather quality is also increased by the improved embossability.

Moreover, the leather quality is improved by an increase in the tensile strength.

35 An important quality feature in the preliminary tanning, in particular in the case of chrome-free leathers, is the shaveability of the semifinished product. This is improved by the invention, resulting in improved surface characteristics and a level thickness of the shaved hide and reduced tool wear, in particular knife wear, during

the shaving process. The time gain owing to the improved processibility due to the reduced adhesion of the shaving knife is also considerable.

According to the invention, the fat distribution of both natural and applied fat is improved, resulting in a more even and more regular surface. The improvement in the levelness of fat distribution moreover makes it possible to save up to 50% of the fatliquoring agent in the retanning and thus to provide particularly environmentally compatible tanning processes with correspondingly low wastewater pollution.

A substantial disadvantage of the process is the significant improvement in the environmental compatibility by virtue of the fact that the liquor exhaustion, in particular with respect to the fatliquoring agent, is improved by up to 50% with a correspondingly lower wastewater pollution.

The invention is explained in more detail below with reference to examples:

Examples E1.1 to E1.4 and comparative examples C1.0 to C1.4 Preliminary tanning of wet white

The trade grades mentioned below under their trade names are products from BASF AG, Ludwigshafen.

Pickled hide strips split to a thickness of from 1.6 to 1.8 mm and each weighing 250 g were treated together with 200 g of water in each case at a pH of 3.0 at 25°C in succession with 3% of aqueous glutaraldehyde solution (Relugan® GT 24) for 60 minutes and then with 4% of the sulfone tanning agent Basyntan® SW. After a drumming time of 90 minutes, the pH was increased to 3.8 to 4.0 with a mixture of 2 parts by weight of Tamol® NA and sodium formate.

In comparative examples C1 to C1.4 and examples 1.1 to 1.4, 10 g of the clay minerals mentioned in table 1 below were added in each case to the liquors together with the glutaraldehyde solution. The mean particle sizes of the clay minerals were determined by laser diffraction/light scattering on freshly prepared suspensions having a solids content of 5% in each case, according to ISO 13320-1.

After the preliminary tanning, in each case 100 g of each liquor were coarsely filtered through a 25 μm filter. The remaining solids content was sedimented in a centrifuge, washed, dried and then weighed.

- 5 Table 1 below shows the solids contents of the liquor after the tanning process, based in each case on the original total liquor. The shaveability of the leather subjected to preliminary tanning was rated on a scale from 1 to 5. The shrinkage temperature was determined according to DIN 53336, which was modified in the following points as mentioned below:

10

Point 4.1: the specimen had the dimensions 3 cm · 1 cm and the thickness was not determined;

Point 4.2: instead of 2 specimens, only one specimen was tested per leather sample;

15

Point 6: omitted;

Point 7: the drying in a desiccator under reduced pressure was omitted and

Point 8: the shrinkage temperature was read when the pointer moved back.

Table 1

20

	Clay mineral	Mean particle size [μm]	Solids content of liquor [g]	Shaveability [Rating 1-5]	Shrinkage temperature [$^{\circ}\text{C}$]
C 1.0	-	-	-	3	79
C 1.1	Kaolin	13.2	3.8	3.5	77
C 1.2	Kaolin	7.6	2.9	3	78
C 1.3	Kaolin	5.1	2.7	2.5	78
C 1.4	Kaolin	3.2	1.4	2.5	79
E 1.1	Kaolin	1.3	0.55	1.5	81
E 1.2	Montmorillonite	0.6	0.30	1	83
E 1.3	Kaolin/ montmorillonite	bimodal 0.6/3.2	0.7	1	82
E 1.4	Kaolin/bentonite	0.2/1.3	0.35	1	82

The comparison of the results of comparative experiments C1.0 to C1.4 and of the examples according to the invention E1.1 to E1.4 shows a substantial reduction in the solids content of the liquor after the tanning process (fourth column in table 1),

i.e. a substantial improvement in the liquor exhaustion, and an improvement in the shaveability (5th column) and the shrinkage temperature (last column).

5 **Comparative examples C2.0 and C2.1 and examples E2.1 and E2.2 Retanning of wet blue upper leather**

10 A commercial Zebu wet blue leather was shaved to a thickness of from 1.8 to 2.0 mm and divided into quarters. Thereafter, 2% of sodium formate and 0.4% of sodium bicarbonate as well as 1% of Tamol® NA were added to the quarters in a drum and at a liquor length of 200%, i.e. a liquor of 2 kg of aqueous phase to 1 kg of leather, at intervals of 10 minutes. After 90 minutes, the liquor was discharged and the Zebu quarters were distributed over four separate drums.

15 In comparative example 2.0, a 1% strength aqueous solution of the dye Luganil® brown was metered at 25°C into one of the drums and the Zebu quarter was drummed for 10 minutes.

20 Thereafter, 3% of polymer tanning agent Relugan® RV, 5% of sulfone tanning agent Basyntan® DLX and 2% of resin tanning agent Relugan® DLF were added and drumming was effected again for 20 minutes at 10 rpm.

25 Thereafter, the hide was treated for 40 minutes with 3% of commercial mimosa vegetable tanning agent and then for a further 40 minutes with 2% of mimosa vegetable tanning agent.

30 Acidification was then effected with formic acid to a pH of from 3.6 to 3.8. After 20 minutes, the liquor was discharged and washing was effected with 200% of water. Finally, 5% of Lipodermlicker® CMG and 2% of Lipodermlicker® PN were metered in 100% of water at 50°C. After a drumming time of 45 minutes, acidification was effected with 1% strength formic acid.

35 The washed leather was dried and staked and the quality was assessed with respect to body, grain tightness, softness and levelness of the dyeing/fatliquoring according to a rating system from 1 (very good) to 5 (unsatisfactory). Moreover, the tensile strength in Newton according to DIN 53328 and the stitch tear resistance in Newton according to DIN 53331 were determined. The comparison of

the values for the chemical oxygen demand (COD) confirms the improved liquor exhaustion with the novel clay minerals.

5 In comparison with comparative example 2.0, in comparative example 2.1 a clay mineral corresponding to comparative example 1.1, i.e. kaolin having a further particle size of 13.2 μm , was metered in in a concentration of 4% together with the sulfone tanning agent Basyntan® DLX.

10 In comparison, in each case 4% of the clay minerals corresponding to examples E1.1 and E1.4 were metered in in examples E2.1 and E2.2.

15 Table 2 below shows a substantial quality improvement with respect to body, grain tightness, softness, levelness of the dyeing/fatliquoring and with respect to tensile strength and stitch tear resistance of the leathers obtained in examples E2.1 and E2.2 according to the invention compared with comparative examples C2.0 and C2.1.

Table 2

	Clay mineral	Body	Grain tightness	Softness	Tensile strength [N]	Stitch tear resistance [N]	Levelness/ Dyeing/ Fat-liquorin g	COD [mg O ₂ /l liquor]
C 2.0	-	3	3.5	3	428	302	3	16 200
C2.1	C 1.1	3	3	3.5	410	292	2.5	14 800
E 2.1	E 1.1	2	2.5	2	452	319	1	10 700
E 2.2	E 1.4	1.5	2	2.5	449	328	1.5	6 900

20 **Comparative examples C3.0 to C3.2 and examples 3.1 to 3.3 Retanning of wet white furniture leather**

25 A Southern German cattle hide was converted into a wet white semifinished product, shaved to a thickness of 1.2 mm and cut into strips of about 250 g each.

In comparative example C3.0, the hide was treated for 40 minutes at 35°C with 150% of water containing 3% of Relugan® GT 50, i.e. a formulation which substantially comprises an aqueous glutaraldehyde solution, and 0.5% of formic acid. Thereafter, treatment was effected for 60 minutes with 4% of a mixture
5 consisting of equal parts of Tamol® NA and sodium formate and then drumming was effected with 4% of Relugan® SE and 5% of Basyntan® SW, i.e. sulfone tanning agent, for 20 minutes. Thereafter, 6% of the commercial vegetable tanning agent Tara and 2% of resin tanning agent Relugan® S and 2% of the dye Luganil® brown NGB were metered in and the mixture was drummed again. After 2 hours,
10 the pH was brought to 3.6 with formic acid. The fatliquoring components added were 6% of Lipodermlicker® CMG and 1% of Lipamin® OK. After a drumming time of a further 60 minutes, acidification was once again effected with formic acid to pH 3.2 and, before the liquor was discharged, samples for the determination of the solids content thereof, i.e. the liquor exhaustion, were taken. The leathers were
15 washed twice with 100% of water each time, stored moist overnight and, after partial drying, dried on a toggle frame at 50°C.

The liquor exhaustion and quality of the leather with respect to body, grain tightness, softness, levelness and embossing were rated according to a rating
20 system from 1 (very good) to 5 (unsatisfactory). The assessment of the liquor exhaustion was effected visually according to the criteria of residual dye (extinction) and turbidity (fatliquoring agent). For assessing the embossing, the leather pieces were treated by the following procedure: finished and pressed with a platen press at 120 bar and from 80 to 100°C for 5 seconds. The quality of the
25 embossing was measured according to the criteria of embossing depth, levelness and memory after tensile loading.

No clay mineral was added in comparative example C3.0, the clay mineral corresponding to C1.1 was added in comparative example C3.1, i.e. kaolin having
30 a mean particle size of 13.2 μm , and the clay mineral corresponding to comparative example C1.3 was added in comparative example C3.2, i.e. kaolin having a mean particle size of 5.1 μm .

The clay mineral corresponding to example E1.1 was added in example E3.1, i.e. a
35 kaolin having a mean particle size of 1.3 μm , a clay mineral corresponding to example E1.2 was added in example 3.2, i.e. montmorillonite having a mean particle size of 0.6 μm , and the clay mineral corresponding to example E1.3 was

added in example E3.3, i.e. a mixture of kaolin and montmorillonite having a bimodal mean particle size distribution, one fraction having a mean particle size of $0.6\ \mu\text{m}$ and a second fraction having a mean particle size of $3.2\ \mu\text{m}$.

5 Table 3

	Clay mineral	Liquor exhaustion	Body	Grain tightness	Softness	Tensile strength [N]	Stitch tear resistance [N]	Levelness	Embossing
C 3.0	-	3.0	3	3.5	3	268	192	3	3
C 3.1	C 1.1	4	3	3	3.5	248	188	2.5	3.5
C 3.2	C 1.3	3.5	2.5	2.5	3	259	194	2	3
E 3.1	E 1.1	2.5	2	2.5	2	277	201	1	2.5
E 3.2	E 1.2	2	2	1.5	2	284	223	1	1.5
E 3.3	E 1.3	1.5	1.5	2	2.5	289	218	1.5	1.5

10 The comparison of the results of comparative examples C3.0 to C3.2 and of the examples according to the invention E3.1 to E3.3 in table 3 shows an improvement in all quality features, i.e. body, grain tightness, softness, tensile strength, stitch tear resistance, levelness, embossing and liquor exhaustion.

BASF Aktiengesellschaft

August 14, 2002

B02/0431 IB/HKE/bl

We claim:-

5

1. A formulation for use in chrome-free and chrome tanning, comprising a clay mineral which, after vigorous stirring for 30 minutes in water at 50°C, has a number average particle diameter of less than 2 μm or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose number average particle diameter is less than 0.5 μm and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than 5 μm , determined in each case by the method according to ISO 13320-1, by combined laser light diffraction and light scattering, the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, and one or more substances from one or more of the following groups: organic polymers, aldehyde tanning agents, sulfone tanning agents, resin tanning agents, phenol tanning agents, fatliquoring agents, vegetable tanning agents, dyes and pigments.
10
2. A formulation as claimed in claim 1, wherein the aldehyde tanning agent is glutaraldehyde or a derivative of glutaraldehyde, in particular an acetal.
15
3. A formulation as claimed in either of claims 1 and 2, wherein the clay mineral has a number average particle diameter of less than 1 μm .
20
4. A formulation as claimed in any of claims 1 to 3, wherein substances which, owing to their chemical structure, are capable of forming strong hydrogen bridge bonds with the clay mineral, in particular urea or urea derivatives, alcohols, polyols, propylene carbonate, organic amides, urethanes, saccharides or derivatives of saccharides, in particular
25
30 nitrocellulose, sulfite cellulose or ethylhexylcellulose, are added to the clay mineral before or during the use thereof as a tanning agent.
5. A formulation as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the clay mineral
35 is a phyllosilicate.

6. A formulation as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the phyllosilicate is a kaolinite, muscovite, montmorillonite, smectite or bentonite, in particular a hectorite.
- 5 7. The use of clay minerals which, after vigorous stirring for 30 minutes in water at 50°C, have a number average particle diameter of less than 2 μm or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose
10 number average particle diameter is less than 0.5 μm and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than 5 μm , the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, as tanning agents or for the preparation of tanning agents.
8. The use as claimed in claim 7, wherein the clay minerals have a number
15 average particle diameter of less than 1 μm .
9. The use as claimed in claim 7 or 8, wherein substances which, owing to their chemical structure, are capable of forming strong hydrogen bridge
20 bonds with the clay mineral, in particular urea or urea derivatives, alcohols, polyols, propylene carbonate, organic amides, urethanes, saccharides or derivatives of saccharides, in particular nitrocellulose, sulfite cellulose or ethylhexylcellulose, are added to the clay minerals before or during the use thereof as tanning agents.
10. The use as claimed in any of claims 7 to 9, wherein the clay mineral is a
25 phyllosilicate.
11. The use as claimed in claim 10, wherein the phyllosilicate is a kaolinite, smectite, muscovite, montmorillonite or bentonite, in particular a hectorite.
- 30 12. The use of clay minerals as claimed in any of claims 7 to 11, wherein the clay minerals are employed as tanning agents or for the preparation of tanning agents for preliminary tanning, in particular for chrome-free preliminary tanning.
- 35 13. The use of clay minerals as claimed in any of claims 7 to 11, wherein the clay minerals are employed as tanning agents or for the preparation of chrome or chrome-free tanning agents for retanning.

BASF Aktiengesellschaft

August 14, 2002
B02/0431 IB/HKE/bl

Abstract

A formulation for use in chrome-free or chrome tanning is proposed, comprising a clay mineral which, after vigorous stirring for 30 minutes in water at 50°C, has a number average particle diameter of less than 2 μm or a bimodal size distribution with a first, finely divided fraction whose number average particle diameter is less than 0.5 μm and a second, coarser fraction whose number average particle diameter is less than 5 μm , determined in each case by the method according to ISO 13320-1, by combined laser light diffraction and light scattering, the amount of the first, finely divided fraction being from 10 to 90% by weight, and one or more substances from one or more of the following groups: organic polymers, aldehyde tanning agents, sulfone tanning agents, resin tanning agents, phenol tanning agents, fatliquoring agents, vegetable tanning agents, dyes and pigments.